

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-207041

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 55/12
C08G 63/06
// B29K 67:00
C08L 67:04

(21)Application number : 06-001375

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD
SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 11.01.1994

(72)Inventor : TAKAGI JUN
TERADA SHIGENORI

(54) POLYLACTIC ACID FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polylactic acid film excellent in strengths and hot dimensional stability from a polyLactic acid polymer being a degradable polymer.

CONSTITUTION: This film is one made of a polyLactic acid polymer and having a surface orientation degree $\square P$ of 3.0×10^{-3} or above and a difference ($\square Hm - \square Hc$) of 20J/g or above (wherein $\square Hm$ is the heat of crystal melting as measured when the film is heated, and $\square Hc$ is the heat of crystallization generated when the heated crystal is crystallized).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3330712

[Date of registration] 19.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-207041

(43) 公開日 平成7年(1995)8月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
B 2 9 C 55/12		7639-4F		
C 0 8 G 63/06	N L X			
// B 2 9 K 67:00				
C 0 8 L 67:04				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-1375

(22) 出願日 平成6年(1994)1月11日

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72) 発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74) 代理人 弁理士 近藤 久美

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系フィルム

(57) 【要約】

【目的】 分解性重合体であるポリ乳酸系重合体から、強度、熱寸法安定性に優れたフィルムを得る。

【構成】 ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が 3.0×10^{-1} 以上であり、かつフィルムを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が $20 J/g$ 以上であるポリ乳酸系フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であり、かつ、フィルムを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 ($\Delta H_m - \Delta H_c$) が 20 J/g 以上であることを特徴とするポリ乳酸系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリ乳酸系重合体からなるフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、透明性が良く、強度、熱寸法安定性に優れたフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート延伸フィルムをはじめとして、多くの高分子材料フィルムが知られており産業界で広く利用され、消費されている。しかしながら、これらのフィルムは自然環境下に棄却されると、その安定性のため分解することなく残留し、景観を損ない、魚、野鳥などの生活環境を汚染するなどの問題を引き起こしている。

【0003】 そこで、これらの問題を生じない分解性重合体からなる材料が要求されており、実際多くの研究、開発が行なわれている。その一例として、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸は、土壌中において自然に加水分解が進行し、土中に原形が残らず、ついで微生物により無害な分解物となることが知られている。

【0004】 しかし、ポリ乳酸のフィルムについては、これまでほとんど知られておらず、特に工業的に有用な強度、熱寸法安定性ともに優れたフィルムはいまだ知られていなかった。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明は、実用的な強度と熱寸法安定性を有するポリ乳酸系フィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、ポリ乳酸系重合体からなり、フィルムの面配向度 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上であり、かつ、フィルムを昇温したときの結晶融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 ($\Delta H_m - \Delta H_c$) が 20 J/g 以上である場合に、強度、熱寸法安定性に優れたポリ乳酸系フィルムが得られることを見出し、*

$$\Delta P = \{ (\gamma + \beta) / 2 \} - \alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$

ここで、 γ 、 β がフィルム面に平行な直交 2 軸の屈折率、 α はフィルム厚さ方向の屈折率である。

【0013】 ΔP は結晶化度や結晶配向にも依存するが、大きくはフィルム面内の分子配向に依存する。つまりフィルム面内、特にフィルムの流れ方向および／またはそれと直交する方向の 1 または 2 方向に対し、分子配向を増大させることにより、無配向シート・フィルムで

* 本発明も完成した。

【0007】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明に用いられるポリ乳酸系重合体とは、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、もしくはこれらの混合物であり、本発明の効果を阻害しない範囲で他の高分子材料が混入されても構わない。また、成形加工性、フィルム物性を調整する目的で、可塑剤、滑剤、無機フィラー、紫外線吸収剤などの添加剤、改質剤を添加することも可能である。

【0008】 乳酸としては、L-乳酸、D-乳酸が挙げられ、他のヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などが代表的に挙げられる。

【0009】 これらの重合法としては、縮合重合法、開環重合法など、公知のいずれの方法を採用することも可能であり、さらには、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、ジエポキシ化合物、酸無水物などを使用しても構わない。重合体の重量平均分子量としては、1 万から 100 万が好ましく、かかる範囲を下まわると実用物性がほとんど発現されず、上まわる場合には、溶融粘度が高くなりすぎ成形加工性に劣る。

【0010】 本発明におけるポリ乳酸系フィルムは、これらの重合体を押出法、カレンダー法、プレス法などの一般的な溶融成形法により、平面状または円筒状の未延伸シートまたはシート状溶融体にし、次いで、これをロール法、テンター法、チューブラ法、インフレーション法などにより一軸または二軸延伸することによって得られる。

【0011】 本発明においては、重合体の組成と成形加工条件との兼ねあいにより、フィルムの面配向度 ΔP と、フィルムの結晶融解熱量と結晶化熱量との差 ($\Delta H_m - \Delta H_c$) とを、一定の値以上にすることが最も重要である。すなわち、ポリ乳酸系フィルムにおいては、素材が本来有しているところの脆性を ΔP を増大させることにより改良し、 ΔP の上昇に伴い低下する熱寸法安定性を ($\Delta H_m - \Delta H_c$) を増大させることにより改良できるのである。

【0012】 ΔP は、フィルムの厚み方向に対する面方向の配向度を表わし、通常直交 3 軸方向の屈折率を測定し以下の式で算出される。

は 1.0×10^{-3} 以下である ΔP を本発明で規定する 3.0×10^{-3} 以上に増大させることができる。 ΔP を増大させる方法としては、既知のあらゆるフィルム延伸法に加え、電場や磁場を利用した分子配向法を採用することもできる。

【0014】 テンター法による 2 軸延伸を採用する場合の延伸条件としては、延伸温度 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、延伸倍

率1.5倍～5倍、延伸速度100%/分～10000%/分が一般的ではあるが、この適正範囲は重合体の組成や、未延伸シートの熱履歴によって異なってくるので、 ΔP の値を見ながら適宜決められる。チューブラ延伸法など他の延伸法を採用する場合も同様である。 ΔP が 3.0×10^{-3} を下まわる場合には、ポリ乳酸系フィルムは強度に乏しく脆いため実用に供し難いが、 3.0×10^{-3} 以上とすることで強度・脆さが改善され実用上問題がなくなる。

【0015】しかし、 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上となると、フィルムの熱寸法安定性が不良となり、フィルムとしての実用特性が大きく損われる。熱寸法安定性とは、フィルムを常温よりやや高い温度の雰囲気中にさらした時に、フィルムが収縮せず元の寸法のままいられるかどうかの指標であり、フィルムの使用される多くの用途においては、通常熱寸法安定性が高いものが求められる。

【0016】 ΔP が 3.0×10^{-3} 以上のポリ乳酸系フィルムにおいては、実用的な熱寸法安定性を得るために、フィルムの $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ を 20 J/g 以上に制御することが重要である。すなわち、 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g を下まわる場合は、フィルムの熱寸法安定性が不良であり、多くの用途で実用に供せず、 20 J/g 以上であれば、熱寸法安定性が良好となる。

【0017】 ΔH_m 、 ΔH_c は、フィルムサンプルの示差走査熱量測定(DSC)により求められるもので、 ΔH_m は昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ でフィルムを昇温したときの全結晶を融解させるのに必要な熱量であって、重合体の結晶融点付近に現れる結晶融解による吸熱ピークの面積から求められる。また ΔH_c は、昇温過程で生じる結晶*

$$\Delta P = \{(\gamma + \beta) / 2\}$$

γ : フィルム面内の最大屈折率

β : それに直交するフィルム面内方向の屈折率

α : フィルム厚さ方向の屈折率

【0023】(2) $\Delta H_m - \Delta H_c$

パーキンエルマー製DSC-7を用い、フィルムサンプル10mgをJIS-K7122に基づいて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときのサーモグラムから結晶融解熱量 ΔH_m と結晶化熱量 ΔH_c を求め、算出した。

【0024】(3) 引張り強度と脆さ

引張り強度は東洋精機テンシロンII型機を用い、JIS-K7127に基づいて測定した。また、脆さは触感にて判断した。MDはフィルムの流れ方向、TDはフィルムの流れに対し直交する方向を示す。

(4) 熱寸法安定性

フィルムサンプルを $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ に切り出し、 80°C の温水バスに10秒浸漬した後、縦横の寸法

* 化の際に発生する発熱ピークの面積から求められる。

【0018】 ΔH_m は、主に重合体そのものの結晶性に依存し、結晶性が大きい重合体では大きな値をとる。ちなみに共重合のないホモのL-乳酸重合体では、約 50 J/g となる。また ΔH_c は、重合体の結晶性に対するその時のフィルムの結晶化度に関係する指標であり、 ΔH_c が大きい時は、昇温過程でフィルムの結晶化が進行する、すなわち重合体が有する結晶性を基準にフィルムの結晶化度が相対的に低かったことを表わす。逆に、 ΔH_c が小さい時は、重合体が有する結晶性を基準にフィルムの結晶化度が相対的に高かったことを表わす。

【0019】すなわち、 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ を増大させるための1つの方向は、結晶性が高い重合体を原料に、結晶化度の比較的高いフィルムをつくることである。フィルムの結晶化度は、重合体の組成に少なからず依存するが、フィルムの成形加工条件によっても、大きく影響される。

【0020】成形加工工程、特にテンター法2軸延伸においてフィルムの結晶化度を上げるためには、延伸倍率を上げ配向結晶化を促進する、延伸後結晶化温度以上の雰囲気中で熱処理を行うなどの方法が有効である。

【0021】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行い、算出した。(1) ΔP

アツペ屈折計によって直交3軸方向の屈折率(α , β , γ)を測定し、次式で算出した。

【0022】

$$\alpha \quad (\alpha < \beta < \gamma)$$

を計り、その値を(縦×横)で表記し、熱寸法安定性の指標とした。

【0025】

【実施例】

(実施例1～2) 重量平均分子量10万のポリL-乳酸を $30 \text{ mm} \phi$ 単軸エクストルダにて、Tダイより押出し、キヤステイングロールにて急冷し、厚み $200 \mu\text{m}$ の未延伸シートを得た。続いて長手方向にロール延伸、次いで、幅方向にテンターで延伸し、引き続きテンター内で熱処理した。延伸条件およびそれに続く熱処理条件を種々変化させ、表1に示すフィルムサンプルを得た。フィルムの流れ速度は $3 \text{ m}/\text{分}$ 、延伸・熱処理各ゾーンの通過時間はそれぞれ20秒である。

【0026】

【表1】

表 1

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2
流れへ 方向の 延伸	延伸温度 (°C)	未 延 伸	55	60	60	60
	延伸倍率 (倍)		1.2	2.6	2.6	2.6
幅方へ 方向の 延伸	延伸温度 (°C)		60	60	60	60
	延伸倍率 (倍)		1.5	3.3	3.3	3.3
熱処理温度 (°C)		—	100	35	67	100
$\Delta P \times 10^{-3}$		0.05	2.4	8.0	7.8	12.8
$\Delta H_m - \Delta H_c$ (J/g)		7	48	18	37	48
破断強度 (kgf/cm ²)	MD	670	690	1000	960	900
	TD	650	740	1100	1110	1060
脆 さ		脆 い	脆 い	脆 くない	脆 くない	脆 くない
熱寸法安定性 (mm)		100 × 100	99 × 100	45 × 33	82 × 81	98 × 99
総合判定		×	×	×	○	○

【0027】表1の結果から、 ΔP および $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が本発明の範囲内にあるフィルムは、脆さがなく強度的に優れ、また熱寸法安定性も良好なことが分かる。

【0028】（実施例3）L-乳酸97重量%とグリコール酸3重量%からなる分子量20万の共重合体を用い、延伸・熱処理条件を変えるのみで実施例1と同様の方法によりポリ乳酸系フィルムを得た結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

表 2

		比較例 4	比較例 5	実施例 3
長手へ 方向の 延伸	延伸温度 (°C)	未 延 伸	60	60
	延伸倍率 (倍)		3.0	3.0
幅方へ 方向の 延伸	延伸温度 (°C)		60	60
	延伸倍率 (倍)		3.0	3.0
熱処理温度 (°C)		—	60	140
$\Delta P \times 10^{-3}$		0.04	2.5	9.2
$\Delta H_m - \Delta H_c$ (J/g)		4	14	27
破断強度 (kgf/cm ²)	MD	650	1170	1050
	TD	640	1260	1130
脆 さ		やや脆い	脆 くない	脆 くない
熱寸法安定性 (mm)		100 × 100	47 × 43	89 × 92
総合判定		×	×	○

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、分解性重合体であるポリ乳酸系重合体から、強度、熱寸法安定性に優れたフィルムを得ることができる。